

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-095132

(43)Date of publication of application : 01.08.1981

(51)Int.Cl. C07C 15/46

C07C 1/24

// B01J 31/02

(21)Application number : 55-154484 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.1980 (72)Inventor : DEGUCHI TAKASHI

USUI MASAHIRO

TOO YASUHIKO

IKEDA SUSUMU

(54) PREPARATION OF HIGH PURITY STYRENE BY DEHYDRATION OF ALPHA-PHENYLETHYL ALCOHOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare styrene containing extremely small amount of ethylbenzene, in high yield, by the liquid-phase dehydration of  $\alpha$ -phenylethyl alcohol in the presence of an aliphatic sulfonic acid as a catalyst at a specific temperature, and pref. under a pressure lower than a specific level.

CONSTITUTION: In the preparation of styrene by the liquid-phase dehydration of  $\alpha$ -phenylethyl alcohol, the reaction is carried out in the presence of an aliphatic sulfonic acid (e.g. methanesulfonic acid, 1,4-butanedisulfonic acid, etc.) as a catalyst, at 180W240°C (pref. 200W220°). Although there is little production of low-boiling by-products and the object of the invention can be achieved by reacting under atmospheric or reduced pressure, it is preferable to carry out the reaction under an absolute pressure of  $\leq 650$ mmHg to suppress the production of heavy by-products with little lowering of the conversion of the raw material, and to increase the yield of styrene.

EFFECT: The produced styrene contains  $\leq 200$ ppm of ethylbenzene and little  $\alpha$ -methylstyrene.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—95132

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 15/46  
1/24  
// B 01 J 31/02

識別記号

庁内整理番号

6556—4H  
7059—4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)8月1日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ α-フェニルエチルアルコール脱水反応による高純度スチレンの製造方法

市原市椎津1353—4

⑯ 発明者 東尾保彦

市原市有秋台西1丁目9番地

⑯ 発明者 池田進

市原市不入斗135

⑰ 出願人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

⑱ 代理人 弁理士 木村勝哉

⑲ 特 願 昭55—154484

⑲ 出 願 昭53(1978)7月28日

⑲ 特 願 昭53—92880の分割

⑲ 発明者 出口隆

市原市椎津1353の4

⑲ 発明者 碓氷昌宏

明 細 書

1. 発明の名称

α-フェニルエチルアルコール脱水反応による高純度スチレンの製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1) α-フェニルエチルアルコールを液相で脱水触媒により脱水し、スチレンを製造するにあたり、180～240℃の温度範囲で脂肪酸スルホン酸を触媒として用いることを特徴とする高純度スチレンの製造方法。
- 2) 200～220℃の温度範囲でα-フェニルエチルアルコールの脱水反応を行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 3) 反応圧力として絶対圧650 mmHg以下の圧力でα-フェニルエチルアルコールの脱水反応を行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はα-フェニルエチルアルコール(以下α-PEAと称す)を液相で脱水触媒を用いて

脱水し、スチレンを製造するにあたり、180～240℃の温度範囲で脂肪酸スルホン酸を脱水触媒として用いることにより不純物混入量の少ない高純度スチレンを高収率で得ることを特徴とするスチレンの製造方法に関するものである。

スチレンモノマーは一般にエチルベンゼンを脱水素することにより製造されているが、α-PEAを脱水することによりスチレンを製造する方法が最近工業的に見なされてきている。α-PEAを触媒存在下で脱水しスチレンを製造する方法として、気相法によるものあるいは液相法によるものが種々提案されている。触媒存在下α-PEAを液相で脱水する方法については米国特許第3,626,674号に記載されているが、同特許によればα-PEAの液相脱水反応は220℃以上の温度で、硫酸、カルボン酸、アリールスルホン酸、固体触媒のいずれかの存在下に行なうことにより進行し、なかでも脱水触媒としてアルミナが最も適していると記されている。

α-PEAを脱水しスチレンを製造する方法に

( 1 )

( 2 )

において純度の高いスチレンを収率よく得ることは工業的に非常に重要であり、スチレン中へのわずかの不純物の混入量の増加により、 $\alpha$ -PEAの脱水によるスチレン製造法の工業的価値が大きく減せられる。

すなわちスチレンはポリスチレンあるいはその他のポリマー製造用のモノマーとして広く用いられているが、 $\alpha$ -PEAを脱水する工程において生成した副生物が製品スチレン中に混入すれば、ポリマー製造時の重合挙動が変化するとかあるいは重合によって得られたポリマーの品質上に問題が発生することがあり、このような不純物の混入を極力抑える必要がある。また製品スチレン中のエチルベンゼンやクメンのような非重合性不純物の含量も厳しく制限されており、例えばエチルベンゼンは通常約500 ppm (0.05%) 以下に抑えられている。ところがエチルベンゼンとスチレンはその沸点が近いので蒸留による分離が非常に困難であるため、エチルベンゼンをスチレンから分離除去するため

( 8 )

を必要とする、従ってエチルベンゼンの副生成量が少ないことは工業的に極めて価値が高い。

本発明者らは180~240℃の温度範囲で脂肪族スルホン酸を触媒とし、 $\alpha$ -PEAを液相で脱水することによりエチルベンゼンがほとんど副生せず、高純度スチレンを収率よく得られることを見出した。

本発明方法において用いられる触媒は脂肪族スルホン酸である。脂肪族スルホン酸としてはメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、 $\beta$ -ヒドロキシエタンスルホン酸、1,4-ブタンジスルホン酸、1,5-ペンタンジスルホン酸あるいは高級アルカンスルホン酸などが用いられる。またこれらの脂肪族スルホン酸の誘導体で反応系内においてスルホン酸を遊離するものも本発明における脂肪族スルホン酸とみなされる。

以上の触媒は単独で用いてもよいし、組合せて用いてもよい。また種々の化合物をこれらの

( 5 )

特開昭56-95132(2)

には多大な蒸留費用を必要とするのが普通であり、かつこのような精留を行なった後も数百ppmのエチルベンゼンの混入は避けられ得ない。また $\alpha$ -メチルスチレンもスチレンとの分離が比較的困難な副生物の一つであり、その除去のためにかんがりの蒸留費用を必要とする。

$\alpha$ -PEAの脱水によりスチレンを製造する方法において生成する軽沸副生物としてはエチルベンゼンおよび $\alpha$ -メチルスチレンがその主なものであるが、その他にも原料 $\alpha$ -PEA中に含まれる不純物の反応により種々の軽沸化合物が生成することがある。

$\alpha$ -PEAの脱水反応においてエチルベンゼンおよび $\alpha$ -メチルスチレンが副生する機構については明らかでなく、これらの副生物の生成を抑える方法はこれまで知られていない。前述の通りエチルベンゼンおよび $\alpha$ -メチルスチレンはスチレンとその沸点が近接しており、これらをスチレンから分離することは非常に困難であり、通常その蒸留分離において多大のエネルギ

( 4 )

触媒と共存させて用いてもさしつかえがない。例えばジフェニルアミン、 $\epsilon$ -カプロラクタム、4,4'-チオビス-(6-tert-ブチル-8-メチルフェノール)、N-メチルピロリドン、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、ヘキサメチレンホスホトリアミド、キノリン、アンモニア、アルカリ金属塩、その他の化合物をこれらの脂肪族スルホン酸触媒と共存させることにより軽沸副生物を減少させ、スチレンの収率を向上させることができる。

本発明方法に用いられる触媒の使用量については特に限定されるものではないが、通常反応媒体中に0.02~5.0重量%存在せしめて用いられ、よりのせましくは、反応媒体中に0.1~2.0重量%存在せしめて用いられる。有機スルホン酸触媒の添加方法については直接反応系に添加してもよいが、反応系内に供給する原料 $\alpha$ -PEAに添加した後原料液と一緒に反応系内に添加することがのぞましい。

( 6 )

本発明方法においては180ないし240℃の温度範囲で反応を行なうことが重要である。すなわち240℃よりも高い反応温度を採用すると前述の通りエチルベンゼンや $\alpha$ -メチルスチレンのような好ましくない副生物の生成比率が高くなり、またスチレン中にイオウ化合物が混入するという問題がある。また180℃以下の温度では工業的に実施するために十分な反応速度が得られず、また重質副生物である $\alpha$ -PEAの脱水二量体(以下DPEと称す)の副生比率が高くなる。本発明の目的とする効果を達成するためにより好ましい反応温度は200℃ないし220℃である。

反応圧力については、常圧条件あるいは減圧条件下に運転を行なっても軽沸副生物の生成は共にほとんどなく本発明の目的を達成できるが、絶対圧650 mmHg以下の圧力で運転を行なうことにより $\alpha$ -PEAの転化率をほとんど低下させることなく重質副生物の生成を抑え、スチレンの収率をより向上させることができる。 $\alpha$

( 7 )

ましい。また反応圧力を下げるかわりに水蒸気あるいは窒素、炭酸ガスのような不活性ガスを加えることにより減圧にすると同様の効果を得ることができ、減圧運転のかわりにこのような運転を行なってもさしつかえがない。この場合反応系に導入される不活性ガスの量は供給される $\alpha$ -PEAに対してモル比で0.5以上であることが好ましい。

本発明方法の効果は極めて顕著であり、例えば1-ブタンスルホン酸を触媒として210℃、常圧の条件下で $\alpha$ -PEAの脱水反応を行なえば、 $\alpha$ -PEA転化率が98%以上でエチルベンゼン選択率が0.01%、 $\alpha$ -メチルスチレン選択率が0.01%以下、さらに軽沸副生物選択率が2.8%というような優れた反応成績を達成することかでき、しかも生成スチレン中にイオウが検出されない。このように有機スルホン酸を用いた場合、軽沸副生物および高沸副生物の生成量ならびに生成スチレン中へのイオウ化合物の混入量が極めて少なく、特にエチルベンゼン副

( 9 )

-PEAの脱水反応において副生する高沸化合物は脱水反応によって生成したスチレンの重合体とその主成分であるが、その他に先に述べたDPEなどがある。 $\alpha$ -PEAの液相脱水反応においては通常これらの高沸化合物の副生量は反応した $\alpha$ -PEAの数量にも連れており、スチレン収率を低下させる原因となっている。

本発明者らは脂肪族スルホン酸を触媒とし180℃ないし240℃の温度範囲で $\alpha$ -PEAを液相で脱水しスチレンを得る反応において絶対圧650 mmHg以下にすることにより $\alpha$ -PEAの転化率をそこなうことなく高沸化合物の副生量を大きく減少せしめることができ、軽沸副生物の含まれない高純度スチレンを高収率で得られることを見出した。反応圧力の下限については特に限定されるものではないが、反応圧力を100 mmHg以下に下げても高沸副生物生成量減少効果はそれほど大きくなく、また反応装置の製造コストおよび運転コストの上昇を考慮すると、絶対圧100 mmHg以上で運転することが好

( 8 )

生量の低下は著しく、このようなエチルベンゼン副生量の著しい低下はまったく予想しえないものであった。

本発明方法を実施するに際しては反応媒体として適当な溶媒を用いることができる。そのような溶媒としては一般に沸点が200℃以上のものが好ましい。適当な溶媒の例としてはアセトフェノン、テトラヒドロナフタリン、ジフェニルメタン、1, 2-ジフェニルエタン、高級アルキルベンゼン、アルキルナフタリン、ジフェニルエーテル、1-メチル-8-フェニルインダン、1, 8-ジフェニルブテン、1, 1-ジフェニルエタンなどがあげられる。しかしながら反応条件下に生成するスチレンのオリコマーを主体とする高沸副生物を反応媒体として用いることが工業的実施形態として最も好ましい。

スチレンは極めて重合しやすい物質であり、反応媒体中で生成した後できるだけ速やかに系外へ除去することが好ましい。それを可能にする方法としては反応と同時に蒸留によってスチ

( 10 )

レンを系外へ取り出す、いわゆる反応蒸留方式が有用である。本発明方法は反応蒸留方式による $\alpha$ -PEAの脱水反応に対しても好都合に適用される。

本発明方法において用いられる原料の $\alpha$ -PEAは必ずしも純粋である必要はなく、他の成分を含んだ組成物であってもよい。例えばエチルベンゼンを $\alpha$ -PEAの前駆体として用いる場合には、通常アセトフェノンを含む組成物が得られる。原料 $\alpha$ -PEA中のこれらの化合物の含有量についてはこだわるものではなく、特に $\alpha$ -PEAの精製を必要としない。

本発明方法による反応の終了後は反応生成物から蒸留によってスチレンが単離される。この際エチルベンゼンおよび $\alpha$ -メチルスチレンのようなその沸点がスチレンと近接した副生成物の生成比率が非常に小さいために極めて簡単な精留により従来のスチレンよりも高純度のスチレンを容易にかつ収率よく得られることが本発明方法の大きな効果である。すなわち本発明方法

( 1 1 )

反応によって副生した重質分は適時反応系外へ抜き取ることにより反応系内における反応媒体の量を一定に保つように運転を行なった。またこの時反応媒体と共に抜き取られる脂肪族スルホン酸は抜き取られた量と同量を適時反応器に添加し、反応媒体中の触媒の量を反応継続中一定に保つように運転した。留出液中の有機成分の分析および定量はガスクロマトグラフ法によって行なった。このようにして12時間運転して $\alpha$ -PEAの脱水反応を行ない、その間2時間ごとにサンプリングを行ない、そのガスクロマトグラフによる分析値を用いて、 $\alpha$ -PEAの転化率、スチレン生成の選択率、エチルベンゼンおよび $\alpha$ -メチルスチレン生成の選択率および重質副生成物の選択率を計算し、各段にはそれらの平均値を示した。

$$\alpha\text{-PEAの転化率} = \frac{\text{反応した}\alpha\text{-PEAのモル数}}{\text{供給した}\alpha\text{-PEAのモル数}} \times 100 \quad (1)$$

( 1 8 )

によって製造された粗スチレン中のエチルベンゼン混入量は200 ppm以下であり、また $\alpha$ -メチルスチレンもほとんど含まれておらず簡単な精留を行なうことにより、脱水素法スチレンを含めて従来の製品スチレンよりも純度の高いスチレンが得ることができるようになった工業的意義は大きい。次に実施例によって本発明方法を説明するが、本発明の範囲はこれらによって制限を受けるものではない。

## 実施例 1

精留管をとりつけた500ccの丸底フラスコにスチレンオリゴマーを主体とする重質分200gを取り、それに種々の脂肪族スルホン酸1gを加えた。マントルヒーターにより反応器を210℃に昇温し、攪拌を始めた後反応器に試薬 $\alpha$ -フェニルエチルアルコール(東京化成製)を200g/hrの速度で供給し、 $\alpha$ -PEAの脱水反応を行なった。反応によって生成したスチレンおよび水は精留管を通り、冷却管で凝縮し丸型フラスコにためられる。

( 1 2 ) 1.32

$$\text{スチレン生成の選択率} = \frac{\text{生成したスチレンのモル数}}{\text{反応した}\alpha\text{-PEAのモル数}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{エチルベンゼン生成の選択率} = \frac{\text{生成したエチルベンゼンのモル数}}{\text{反応した}\alpha\text{-PEAのモル数}} \times 100 \quad (3)$$

$$\alpha\text{-メチルスチレン生成の選択率} = \frac{\text{生成した}\alpha\text{-メチルスチレンのモル数}}{\text{反応した}\alpha\text{-PEAのモル数}} \times 100 \quad (4)$$

以上のようにして種々の温度で $\alpha$ -PEAの脱水反応を行ない表1に示すような結果を得た。

( 1 4 )

表 1

実験番号	脂肪酸スルホン酸	$\alpha$ -PEA 転化率 (%)	スチレン 生成率 (%)	副生物生成選択率(%)			留出有機層中 のイオウ含有量 (ppm)
				重質副生物	エチル ベンゼン	$\alpha$ -メチル スチレン	
1	メタンスルホン酸	98.2	97.6	2.3	0.01	Trace*	0.8
2	エタンスルホン酸	97.9	97.5	2.4	0.02	〃	0.8
3	1-プロピルスルホン酸	97.5	97.6	2.8	0.02	〃	0.2
4	1-ブタンスルホン酸	98.2	97.6	2.3	0.01	〃	<0.2

\* Trace : 0.01%未満以下同じ

表1において留出有機層中の全イオウの定量はJIS K-2421'70の「酸水素炎式燃焼法」に従って行なった。